

JUL 13 1998



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

RECEIVED

Veröffentlichungsnummer:

0 154 772
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85100473.9

(51) Int. Cl.: C 25 B 9/00, H 01 M 8/24,
C 25 B 11/02

(22) Anmeldetag: 18.01.85

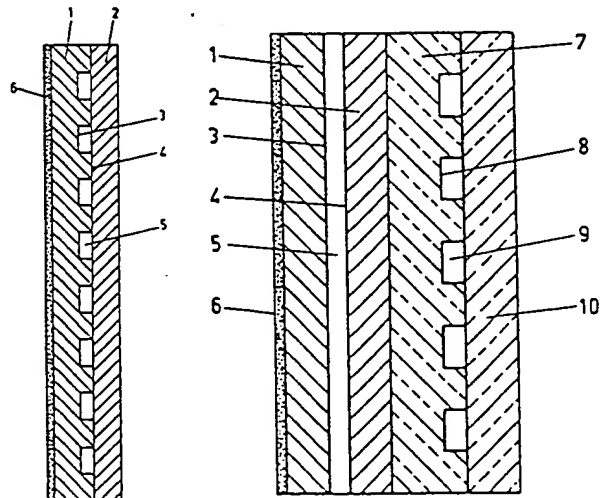
(30) Priorität: 26.01.84 CH 354/84

(71) Anmelder: BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,
Haselstrasse, CH-5401 Baden (CH)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85
Patentblatt 85/38(72) Erfinder: Christen, Hans-Jörg, Rosenstrasse 6,
CH-5417 Untersiggenthal (CH)
Erfinder: Devantay, Hubert, Dr., Chrüzlibergweg 8,
CH-5432 Neuenhof (CH)
Erfinder: Schellenberg, Claude, Chilleweg 4,
CH-5413 Birmenstorf (CH)
Erfinder: Scherer, Günther, Dr., Birchhof 8,
CH-5412 Gebenstorf (CH)
Erfinder: Stuckli, Samuel, Dr., Sternenstrasse 7,
CH-5415 Nussbaumen (CH)

(64) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI SE

(54) Bipolarplatte für einen aus mehreren elektrochemischen Zellen mit Feststoffelektrolyt aufgebauten stapelartigen Apparat und Verfahren zu deren Herstellung.

(57) Bipolarplatte für einen aus mehreren elektrochemischen Zellen mit Feststoffelektrolyt aufgebauten stapelartigen Apparat, bestehend aus einer porösen Titanplatte (1) mit Rillenstruktur (3) und einer mit ihr über Kontaktstellen (4) fest verschweißten nicht porösen, massiven Titanplatte (2), wobei Kanäle (5) vorhanden sind, und einer Oberflächenschicht (6) aus elektrokatalytisch aktivem Stoff. Pulvermetallurgische Herstellung der porösen Titanplatte (1) und Verbinden mit der massiven Titanplatte (2) durch Sintern. Weiterbildung der Bipolarplatte durch Hinzufügen einer nicht porösen, massiven Graphit/Polyvinylidenfluorid-Verbundplatte (7) mit Rillenstruktur (8) und einer porösen Graphit/Polyvinylidenfluorid-Verbundplatte (10), wobei Kanäle (9) vorhanden sind. Zusammenfügen der Platten durch Heißpressen, Sintern oder Kleben zu einem kompakten, mechanisch festen, elektrisch leitenden Ganzen.



EP 0 154 772 A1

BEST AVAILABLE COPY

5/84

26.1.84

Br/dh

- 1 -

Bipolarplatte für einen aus mehreren elektrochemischen
Zellen mit Feststoffelektrolyt aufgebauten stapelartigen
Apparat und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung geht aus von einer Bipolarplatte nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und von einem Verfahren zu deren Herstellung nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 5.

- 5 Bipolarplatten für aus mehreren elektrochemischen Zellen nach Art einer Filterpresse stapelförmig aufgebaute Apparate müssen zahlreiche Bedingungen erfüllen. Einerseits sollen sie eine gute elektrische Leitfähigkeit haben, andererseits unter Betriebsbedingungen möglichst korrosionsfest
- 10 sein. Neben metallischen Werkstoffen wie korrosionsbeständige Stähle, als Anoden passivierend wirkende Elemente (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta etc., sogenannte "Ventilmetalle") werden auch Graphit, Graphitverbundwerkstoffe und zahlreiche Kombinationen von Werkstoffen verwendet. Ein derartiger Verbund-
- 15 werkstoff bestehend aus Graphit und Polyvinylidenfluorid ist beispielsweise aus der US-A-4 214 969 bekannt. Für hochkorrosive Medien, vor allem bei Vorhandensein von Ozon, werden vielfach Trägermaterialien aus Titan in Form von massiven Platten oder porösen Folien verwendet.

Die Erfahrung zeigt, dass graphit- (kohlenstoff-)haltige Werkstoffe zumindest auf der Anodenseite nicht korrosionsfest sind und ihre Lebensdauer zu wünschen übrig lässt. Wird andererseits massives Titan als Träger verwendet, so ist die Herstellung der für Feststoffelektrolyt-Zellen unbedingt erforderlichen Rillenstruktur durch mechanische Bearbeitung aufwendig und kostspielig. Ausserdem muss die aus porösem Titan bestehende anodenseitige Schicht zwecks Herstellung eines guten Druckkontakts für die Stromleitung mit einem geeigneten Edelmetall-Depassivierungsüberzug versehen sein. Dies ist ein weiterer Grund für das Auflaufen relativ hoher Kosten.

Es besteht daher das Bedürfnis nach neuen preisgünstigen Bipolarplatten und einem kostensenkenden Verfahren zu deren Herstellung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Bipolarplatte für eine elektrochemische Zelle sowie ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, welche gute elektrische Leitfähigkeit und Stromverteilung mit hoher Korrosionsfestigkeit und guter mechanischer und chemisch-thermodynamischer Langzeitstabilität verbindet und möglichst geringen technologischen und kommerziellen Aufwand erfordert. Die Bipolarplatte soll ferner vergleichsweise dünn und trotzdem gasdicht ausgeführt werden können.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 und des Anspruchs 5 angegebenen Merkmale gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine Ausführung einer Bipolarplatte,

5 Fig. 2 einen Schnitt im Aufriss durch eine weitere Bipolarplatte,

Fig. 3 einen Schnitt im Grundriss durch die Bipolarplatte gemäss Fig. 2,

10 Fig. 4 ein Fliessdiagramm (Blockdiagramm) des Herstellungsverfahrens einer Bipolarplatte gemäss Figuren 2 und 3,

Fig. 5 den Temperaturverlauf über der Zeit für die Wärmebehandlung bei der Herstellung der porösen Titanplatte mit Rillenstruktur,

15 Fig. 6 den Temperaturverlauf über der Zeit für die Wärmebehandlung beim Verbinden der porösen Titanplatte mit der massiven Titanplatte.

In Fig. 1 ist ein Schnitt durch eine erste Ausführung einer Bipolarplatte dargestellt. 1 ist eine poröse Titanplatte mit einer einseitigen Rillenstruktur 3, welche sich auf
20 der dem Feststoffelektrolyten abgewandten Seite befindet. 2 ist eine nicht poröse, massive Titanplatte. Die beiden Titanplatten 1 und 2 sind über die durch die Stege zwischen der Rillenstruktur 3 gebildeten Kontaktstellen 4 miteinander mechanisch fest und elektrisch leitend verbunden. Diese
25 praktisch einer Schweissverbindung gleichkommenden Kontaktstellen 4 werden durch einen Sinterprozess bewerkstelligt. Durch die feste Verbindung der Titanplatten 1 und 2 wird

dank der Rillenstruktur 3 ein System von Kanälen 5 gebildet. 6 ist eine Oberflächenschicht aus einem elektrokatalytisch aktiven Stoff.

Fig. 2 zeigt einen Schnitt im Aufriss und Fig. 3 einen
5 ebensolchen im Grundriss durch eine weitere Ausführung einer Bipolarplatte. Die Bezugszeichen 1 bis 6 entsprechen genau denjenigen der Fig. 1. 7 stellt eine nicht poröse, massive Verbundplatte aus einer Mischung von Graphit und Polyvinylidenfluorid dar, welche auf einer Seite eine
10 Rillenstruktur 8 aufweist. 10 ist eine poröse Graphit/Polyvinylidenfluorid-Verbundplatte. Die beiden Verbundplatten 7 und 10 sind auf der Seite der Rillenstruktur 8 mechanisch fest und elektrisch leitend miteinander verbunden. Auf diese Art und Weise wird ein System von Kanälen 9
15 gebildet. Die nicht poröse, massive Titanplatte 2 und die nicht poröse, massive Graphit/Polyvinylidenfluorid-Verbundplatte 7 sind mechanisch fest und elektrisch leitend miteinander verbunden. Auf diese Art wird ein kompaktes Ganzes gebildet. In den Figuren 2 und 3 sind die Rillenstrukturen 3 und 8 (entsprechend Kanäle 5 und 9) kreuzweise (um 90° versetzt) angeordnet dargestellt. Dies kann
20 Vorteile in der Flüssigkeits- und Gasführung beim Zusammenbau des ganzen Stapels einer Vielzahl von Zellen bringen. Selbstverständlich können die Rillenstrukturen gegenseitig im Raum auch anders zugeordnet sein (parallele Kanäle oder Kanäle, die sich unter einem anderen Winkel als 90° kreuzen).

In Fig. 4 ist ein Fliessdiagramm (Blockdiagramm) des Herstellungsverfahrens einer Bipolarplatte entsprechend einer
30 Ausführung nach Figuren 2 und 3 dargestellt. Die Figur bedarf keinen weiteren Erläuterungen. PVDF = Polyvinylidenfluorid.

Fig. 5 stellt den Temperaturverlauf in Funktion der Zeit für die Wärmebehandlung bei der pulvermetallurgischen Herstellung der porösen Titanplatte 1 mit Rillenstruktur 3 dar. Die einzelnen Phasen des Aufheizens, Trocknens und Sinterns des Titanpulvers sind klar ersichtlich.

In Fig. 6 ist der Temperaturverlauf in Funktion der Zeit für die Wärmebehandlung beim Verbinden der porösen Titanplatte 1 mit der nicht porösen, massiven Titanplatte 2 dargestellt. Die Figur erklärt sich von selbst.

10 Ausführungsbeispiel I:

Siehe Fig. 1, Fig. 5 und Fig. 6!

Zunächst wurde eine poröse Titanplatte 1 mit Rillenstruktur 3 gefertigt. Zu diesem Zweck wurde ein plattenförmiger Träger aus Graphit (z.B. Ringsdorff EK 72) hergestellt, welcher auf seiner nach oben gerichteten Oberfläche das Negativprofil zur Rillenstruktur 3 aufwies. Die den Rillen in der Titanplatte 1 entsprechenden Stege im Graphitträger wurden mit leichtem Anzug (15°-Trapezprofil der Flanken) versehen, um dem Schwinden beim nachfolgenden Sinterprozess Rechnung zu tragen, ein Kleben zu verhindern und ein leichtes Ablösen der fertigen Titanplatte 1 zu ermöglichen (Anzug in Fig. 1 nicht eingezeichnet). Zur Aufnahme des Titanpulvers wurde der Graphitträger mit einem nach oben vorstehenden Rand ausgebildet. Der Graphitträger wurde mit seiner negativen Rillenstruktur nach oben auf eine horizontale Unterlage gelegt und mit Graphitpulver (Lonza KS 75) bestäubt, um das nachträgliche Kleben des Titanpulvers zu verhüten. Nun wurde Titanpulver der Partikelgrösse 15 μm bis 90 μm (Sumitomo, Osaka, SS150) in einer Höhe von 4 mm (Rillenstruktur eingerechnet) mechanisch auf den Graphitträger gegeben und gleichmässig verteilt.

Das Ganze wurde nun in einen Vakuumofen mit einem Restgasdruck von 10^{-5} Torr eingeschoben und der nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen (siehe Fig. 5!):

- 5 - Aufheizen von Raumtemperatur auf 500°C im Zeitraum von 45 min
- Halten bei 500°C während 30 min
- Aufheizen von 500°C auf 1100°C im Zeitraum von 30 min
- Halten bei 1100°C während 2 h (Sintern)
- Abkühlen im Ofen auf ca. Raumtemperatur

- 10 Nach dem Abkühlen wurde die gesinterte poröse Titanplatte 1 vom Graphitträger abgelöst und mit der Seite der Rillenstruktur 3 nach unten auf eine zuvor mit Titanpulver bestreute nicht poröse, massive Titanplatte 2 von 1 mm Dicke gelegt. Letztere dient als Anodenstromkollektor. Das Ganze
- 15 wurde auf einem ebenen horizontalen Graphitträger in einen Vakuumofen mit einem Restgasdruck von 10^{-5} Torr eingeschoben und der nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen (siehe Fig. 6!):

- Aufheizen von Raumtemperatur auf 500°C im Zeitraum von
- 20 45 min
- Halten bei 500°C während 30 min
- Aufheizen von 500°C auf 1000°C im Zeitraum von 30 min
- Halten bei 1000°C während 2 h (Verbinden durch Sintern)
- Abkühlen im Ofen auf ca. Raumtemperatur

- 25 Die Kontaktstellen 4 zwischen der porösen Titanplatte mit Rillenstruktur 3 und der nicht porösen, massiven Titanplatte 2 erwiesen sich als sehr feste metallurgische Bindungen. Dabei blieb die Titanplatte eben und zeigte nach

dem Abkühlen keinerlei Verwerfungen oder Wellenbildungen.
Die poröse Titanplatte 1 wurde hierauf mit einer Ober-
flächenschicht aus einem elektrokatalytisch aktiven Stoff,
im vorliegenden Fall PbO_2 versehen. Die fertige beschich-
5 tete Bipolarplatte wies eine Dicke von ca. 4,5 mm auf.

Ausführungsbeispiel II:

Siehe Fig. 2 und Fig. 3!

Gemäss Beispiel I wurde zunächst eine Titan-Verbundplatte
entsprechend Fig. 1 hergestellt.

10 Durch Heisspressen wurde ferner eine nicht poröse, massive
Verbundplatte 7 aus einer Mischung von Graphit und Poly-
vinylidenfluorid mit Rillenstruktur 8 sowie eine poröse
Verbundplatte 10 aus einer ebensolchen Mischung herge-
stellt. Als Ausgangspulver wurden die folgenden Komponen-
15 ten verwendet:

80 Gew.-% Graphit (Lonza KS 75)

20 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (Solvay Solef 5008)

Die Platten 7 und 10 wurden durch Mischen, Einfüllen in
entsprechende Formen und Heisspressen der Pulver bei $220^{\circ}C$
20 während 15 min unter einem Druck von 10 MPa gefertigt.

Schliesslich wurden alle Platten zur endgültigen Bipolar-
platte durch Heisspressen und unter Verwendung eines elek-
trisch leitenden Klebers vereinigt. Die fertige Bipolar-
platte wies eine Dicke von ca. 8,5 mm auf.

25 Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele be-
schränkt. Insbesondere können die Oberflächenschichten 6
aus $(Ir, Ru)O_2$ oder aus Pt bestehen, falls die elektro-

chemische Zelle zur H_2 -Gewinnung durch Wasserzersetzung verwendet werden soll. Im Falle der elektrochemischen Ozonerzeugung besteht die Oberflächenschicht 6 vorteilhafterweise aus PbO_2 .

- 5 Die Uebergänge poröse/nicht poröse Platte können auch kontinuierlich statt diskret sein. Dies gilt insbesondere für die Verbundplatten 7 und 10.

Die Reihenfolge der Verfahrensschritte bei der Herstellung der Bipolarplatte nach Fig. 2 und Fig. 3 kann auch anders gewählt werden, indem zunächst die Platte 7 auf die Platte 2 aufgepresst, aufgesintert oder elektrisch leitend aufgeklebt wird und die die Rillenstruktur 8 tragende Seite von 7 danach mit der Platte 10 abgedeckt und durch Pressen, Sintern oder Kleben mechanisch fest und elektrisch leitend verbunden wird. Die Wärmebehandlungen gemäss Figuren 5 und 6 können sowohl in der Zeit- wie in der Temperaturachse von den hier angeführten Mittelwerten abweichen. Dies gilt insbesondere für die Sintertemperaturen für welche eine Toleranz von bis zu $\pm 100^\circ C$ angenommen werden kann.

- 20 Die Vorteile insbesondere der Platte nach Fig. 2 und Fig. 3 ergeben sich wie folgt:

- Die mechanische Festigkeit wird im wesentlichen durch die nicht poröse, massive Titanplatte 2 bestimmt, wodurch die gesamte Bipolarplatte vergleichsweise dünn und trotzdem vollkommen gasdicht ausgeführt werden kann.

- Die Stromverteilung kann gleichmässig gestaltet werden.

- Auf der Anodenseite (Titanseite) ist keine Korrosion durch O_2 oder O_3 zu befürchten, da hier Graphit fehlt.

0154772

5/84

- 9 -

- Der Kathodenteil (Graphitseite) kann dünn gehalten werden, da er mechanisch nicht beansprucht wird.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Bipolarplatte für einen aus mehreren elektrochemischen Zellen mit Feststoffelektrolyt aufgebauten stapelartigen Apparat, wobei mindestens ein als Stromkollektor dienender Träger aus porösem Titan vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus einer porösen,
5 auf der einen Seite mit einer Rillenstruktur (3) versehenen Titanplatte (1) besteht, welche Seite mit einer massiven, nicht porösen Titanplatte (2) über ebene Kontaktstellen (4) verschweisst ist, derart, dass geschlossene, zusammenhängende Kanäle (5) vorhanden sind,
10 und dass die der Rillenstruktur (3) abgewandte Seite der porösen Titanplatte (1) mit einer Oberflächenschicht (6) aus einem elektrokatalytisch aktiven Stoff versehen ist.
- 15 2. Bipolarplatte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht (6) aus $(Ir, Ru)O_2$ oder aus Pt besteht.
3. Bipolarplatte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht (6) aus PbO_2 besteht.
- 20 4. Bipolarplatte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Seite der massiven, nicht porösen Titanplatte (2) eine massive, nicht poröse, eine Rillenstruktur (8) aufweisende und Kanäle (9) bildende Platte (7) aus einem Verbundwerkstoff Graphit/Polyvinylidenfluorid fest verbunden angeordnet ist, welche ihrerseits auf der Seite ihrer Rillenstruktur (8) eine mit
25 ihr fest verbundene, als Stromkollektor dienende poröse Platte (10) aus einem Verbundwerkstoff Graphit/Polyvinylidenfluorid trägt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Bipolarplatte für einen aus mehreren elektrochemischen Zellen mit Feststoff-elektrolyt aufgebauten stapelartigen Apparat, wobei ein als Stromkollektor dienender Träger durch Sintern von Titanpulver erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass Titanpulver auf ein die Negativform einer Rillenstruktur (3) aufweisendes Substrat aus Graphit aufgebracht, mechanisch verteilt und unter Vakuum zu einer porösen Titanplatte (1) gesintert, dass die besagte Titanplatte (1) vom Substrat entfernt und mit der die Rillenstruktur (3) aufweisenden Seite auf eine mit einer dünnen Schicht von Titanpulver bedeckte massive, nicht poröse Titanplatte (2) gelegt und mit der letzteren unter Vakuum durch Sintern zu einem einzigen fest verschweissten, geschlossene, zusammenhängende Kanäle (5) aufweisenden Ganzen verbunden wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf die glatte Seite der massiven, nicht porösen Titanplatte (2) eine auf ihrer abgewandten Seite eine Rillenstruktur (8) aufweisende Platte (7) aus einem Verbundwerkstoff Graphit/Polyvinylidenfluorid aufgepresst, aufgesintert oder elektrisch leitend aufgeklebt und deren die Rillenstruktur (8) aufweisende Seite mit einer porösen Platte (10) aus einem Verbundwerkstoff Graphit/Polyvinylidenfluorid abgedeckt und durch Pressen, Sintern oder Kleben mechanisch fest und elektrisch leitend verbunden wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die der Rillenstruktur (3) abgewandte Seite der porösen Titanplatte (1) mit einer Oberflächenschicht (6) aus einem elektrokatalytisch aktiven Stoff versehen wird.

FIG.1

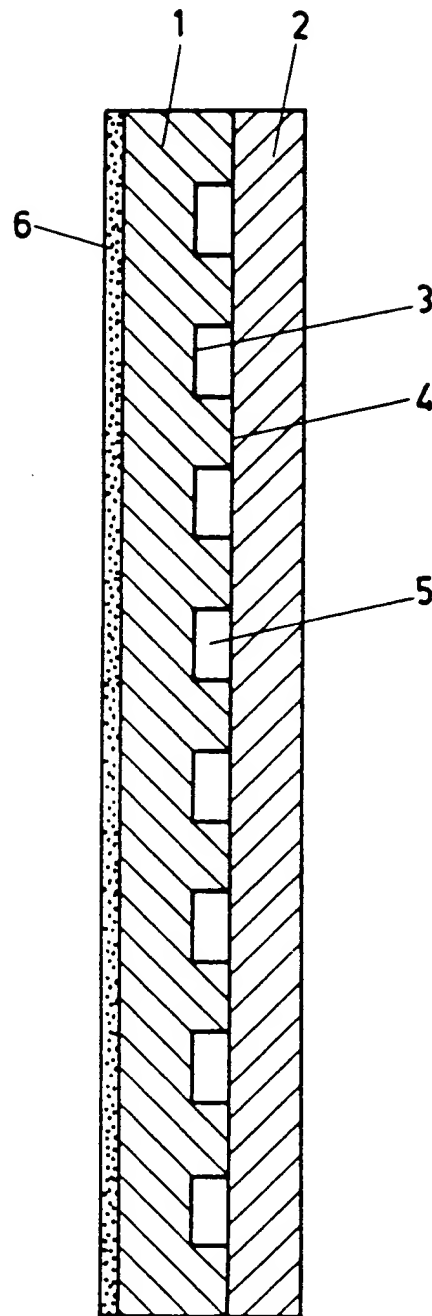


FIG.2

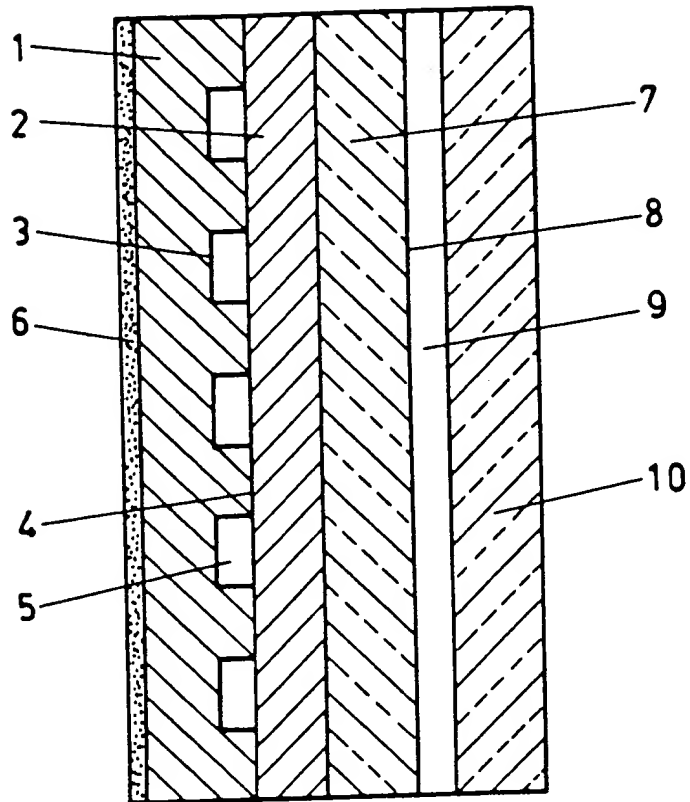


FIG.3

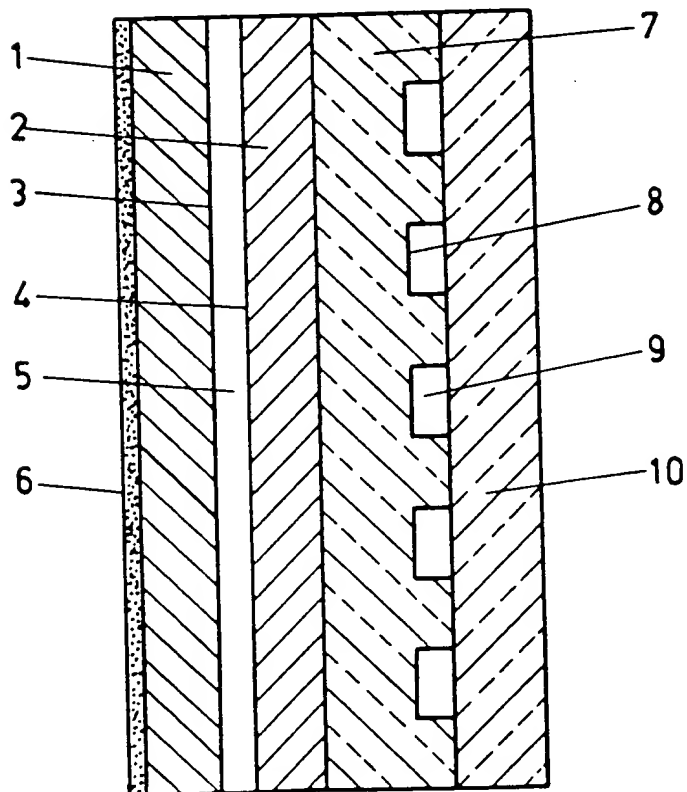


FIG.4

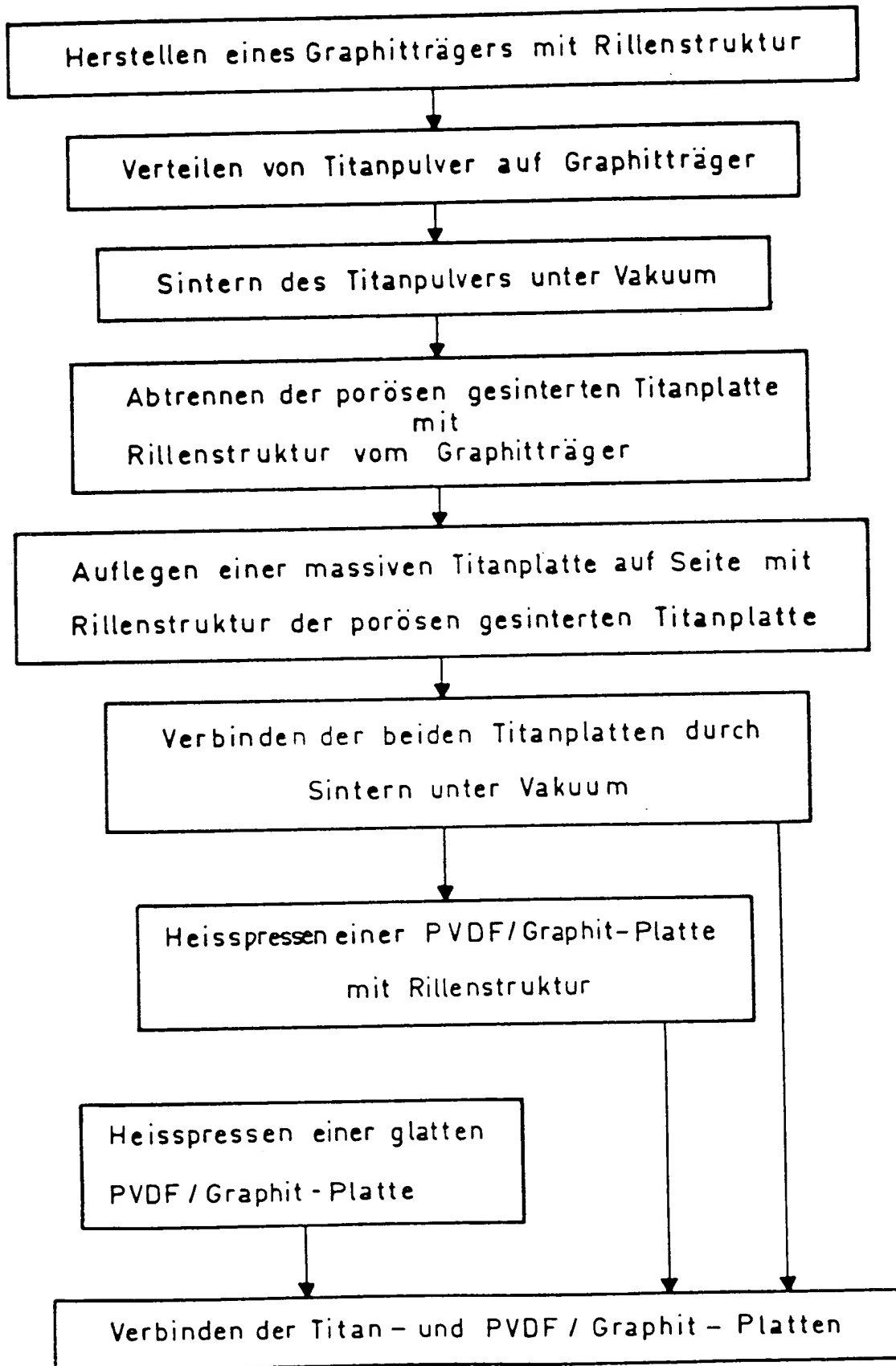


FIG.5

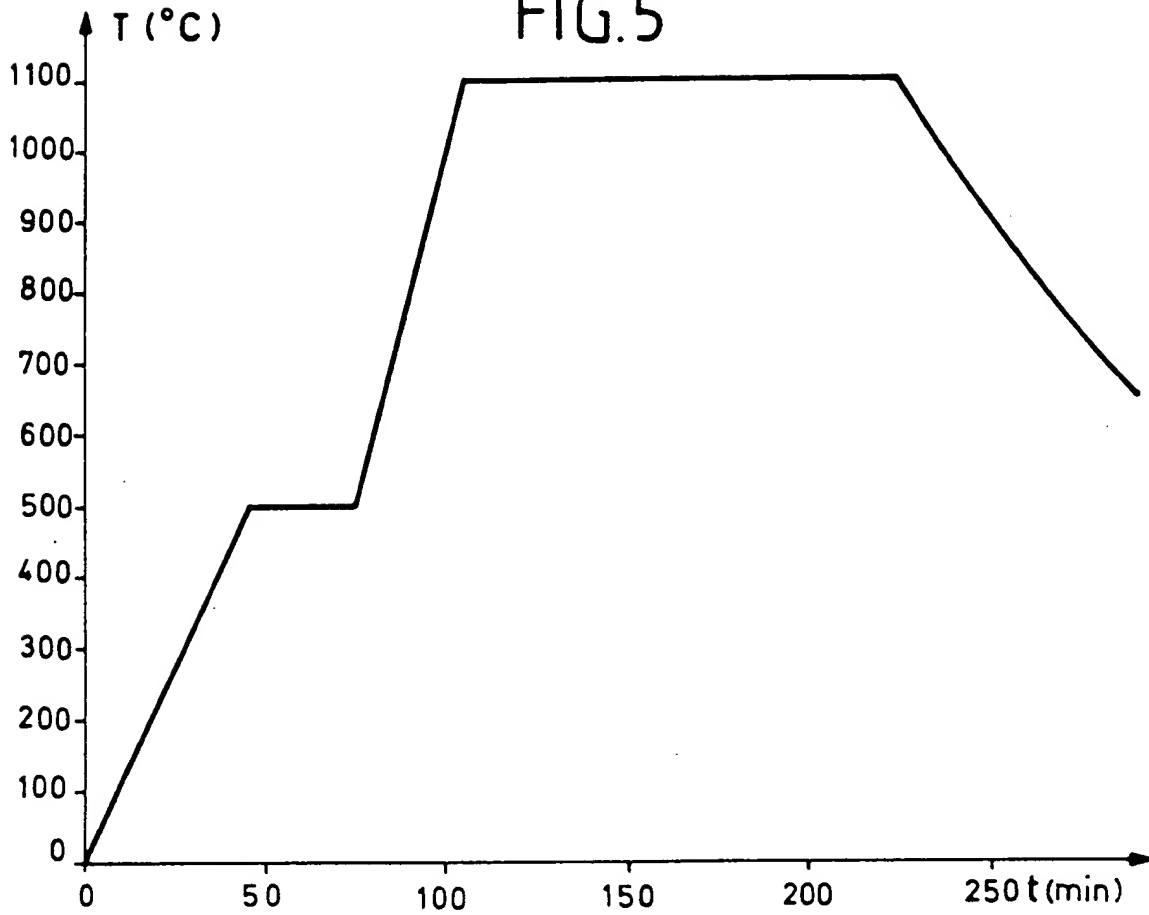
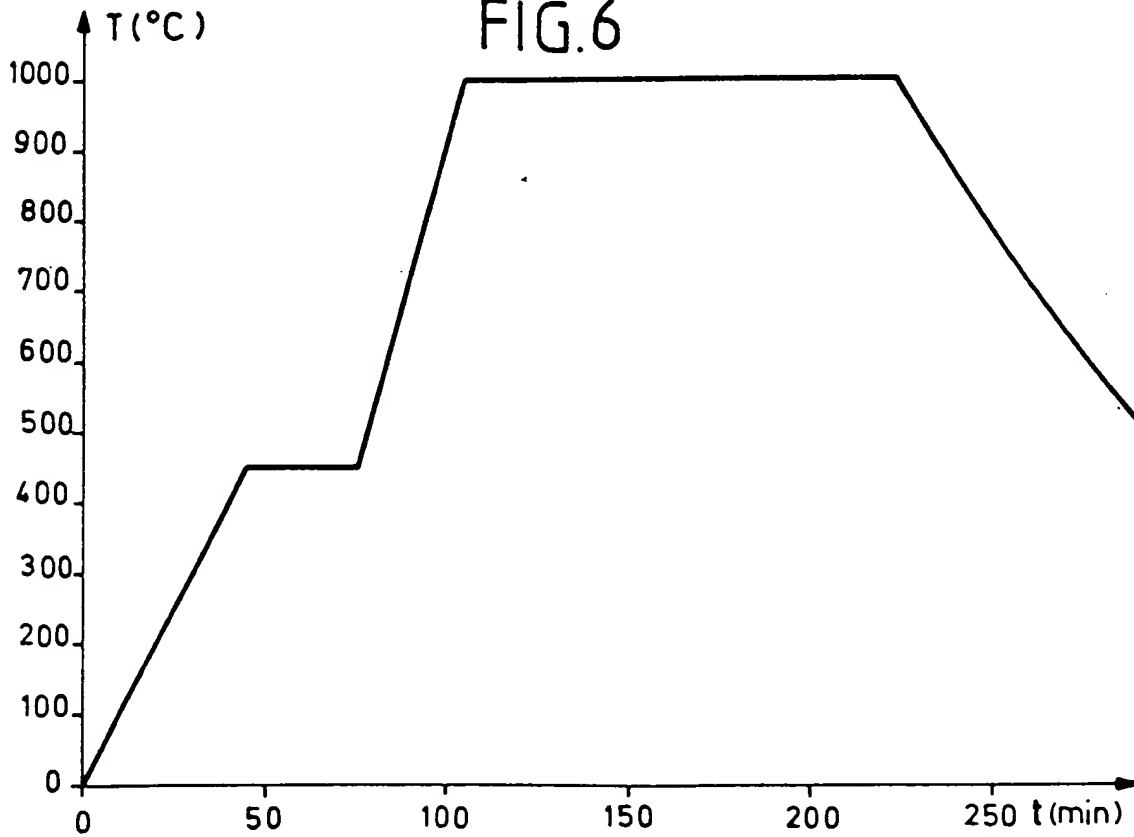


FIG.6





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0154772
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 0473

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	US-A-4 210 511 (B.C. CAMPBELL) * Spalte 4, Zeilen 11-65; Spalte 7, Zeilen 57-64; Figuren 2-4 *	1-3	C 25 B 9/00 H 01 M 8/24 C 25 B 11/02
Y	--- GB-A- 978 977 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) * Seite 2, Zeilen 37-65; Figur 3 *	1	
Y	--- US-A-4 339 322 (E.N. BALKO) * Seite 5, Zeilen 32-68 *	1,4	
Y	--- US-A-4 217 401 (A. PELLEGRINI) * Seite 7, Zeilen 5-21; Ansprüche; Figuren 2,4 *	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 B 9 C 25 B 11 H 01 M 8
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-05-1985	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.